

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月14日

出願番号

Application Number:

特願2000-380513

出願人

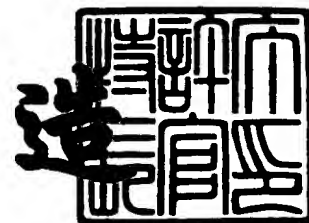
Applicant(s):

日石三菱株式会社

2001年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3086459

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-2468

【提出日】 平成12年12月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10M105/18
C10M107/20
C10N 40:30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社
潤滑油部潤滑油研究所内

【氏名】 大隅 智正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社
潤滑油部潤滑油研究所内

【氏名】 瀧川 克也

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 日石三菱株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-316821

【出願日】 平成12年10月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9813208

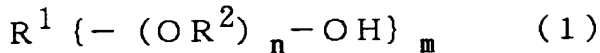
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 冷凍機油

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) :



[式 (1) 中、 R^1 は 1 ~ 10 個の水酸基を有する有機化合物から水酸基を除いた残基を表し、 R^2 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表し、 m は 1 ~ 10 の整数を表し、 n は 1 ~ 100 の整数を表す]

で表されるポリアルキレングリコールを含有する二酸化炭素冷媒用冷凍機油であって、

前記ポリアルキレングリコールの数平均分子量が 500 以上 5000 以下であり、

前記ポリアルキレングリコールが有する前記アルキレン基のうちエチレン基が占める割合が 0 を越え 80 モル% 以下であり、且つ

前記ポリアルキレングリコールにおいて末端水酸基と結合するアルキレン基がエチレン基である分子の占める割合が 20 モル% 以下であることを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

【請求項 2】 前記ポリアルキレングリコールの 100℃ における動粘度が $5 \sim 20 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油と二酸化炭素冷媒とを含有することを特徴とする冷凍機用流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は冷凍機油組成物に関するものであり、詳しくは、二酸化炭素冷媒用冷凍機用として有用な冷凍機油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年のオゾン層破壊の問題から、従来より冷凍空調機器の冷媒として使用されてきたCFC（クロロフルオロカーボン）およびHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）が規制の対象となり、これらに代わってHFC（ハイドロフルオロカーボン）が冷媒として使用されつつある。しかしながら、このようなHFC冷媒においても、地球温暖化能が高いなどの問題がある。

【0003】

そこで、これらのフロン系冷媒に代わる代替冷媒として自然系冷媒の使用が検討されており、その一つとして二酸化炭素（CO₂）が提案されている。二酸化炭素は環境に対して無害であるといった安全面での利点を有しており、また、これまで主流ではなかったものの冷凍機などの冷媒として従来から使用されてきたことから、近年、開放型冷媒圧縮機又は密閉型電動冷媒圧縮機を用いたカーエアコン、ルームエアコン、給湯用ヒートポンプなどに用いる冷媒としてその適用が検討されている。

【0004】

ところで、冷凍空調機器は、冷媒圧縮機、凝縮器（ガスクーラー）、膨張機構、蒸発器などからなる冷媒循環システムを備えるものが一般的であり、このような冷媒循環システムにおいては冷媒圧縮機の潤滑油である冷凍機油が冷媒と共にサイクル内を循環する。したがって、冷凍機油には潤滑性に加えて冷媒相溶性、低温流動性、安定性などの様々な特性が要求される。しかしながら、これらの冷凍機油の特性は冷媒の種類に影響されやすく、従来より一般的に使用されているフロン系冷媒用冷凍機を二酸化炭素冷媒と共に用いた場合には潤滑性や安定性などの点で十分な特性が得られなかった。

【0005】

そこで、二酸化炭素冷媒と共に用いるのに適した新規な冷凍機油の開発が進められおり、様々な基油を用いた冷凍機油が提案されている。例えば、特開平10-46169号公報には、ポリアルキレングリコール（PAG）などのエーテル化合物を基油に用いた冷凍機油が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、二酸化炭素冷媒用冷凍機油として上記従来の冷凍機油を用いた場合であっても、冷凍サイクル中に水や酸素が混入すると十分な安定性が得られないという問題があり、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性、安定性などの要求性能全てをバランスよく十分に満足する冷凍機油は未だ開発されていない。

【0007】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性及び安定性の全てをバランスよく十分に満足することが可能な冷凍機油を提供することを目的とする。

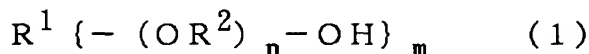
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、従来は安定性に問題があるとされてきたポリアルキレングリコールのうち特定のものを含有する冷凍機油を用いた場合に上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油は、下記一般式（1）：



〔式（1）中、 R^1 は1～10個の水酸基を有する有機化合物から水酸基を除いた残基を表し、 R^2 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 m は1～10の整数を表し、 n は1～100の整数を表す〕

で表されるポリアルキレングリコールを含有する二酸化炭素冷媒用冷凍機油であって、

前記ポリアルキレングリコールの数平均分子量が500以上5000以下であり、

前記ポリアルキレングリコールが有する前記アルキレン基のうちエチレン基が占める割合が0を越え80モル%以下であり、且つ

前記ポリアルキレングリコールにおいて末端水酸基と結合するアルキレン基がエチレン基である分子の占める割合が20モル%以下であることを特徴とするもの

である。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油と二酸化炭素冷媒とを含有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 1 】

本発明においては、前記ポリアルキレングリコールの 1 0 0 ℃における動粘度が 5 ～ 2 0 m m ² / s であることが好ましい。

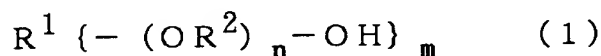
【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油は、下記一般式 (1) :



[式 (1) 中、R¹は 1 ～ 1 0 個の水酸基を有する有機化合物から水酸基を除いた残基を表し、R²は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を表し、mは 1 ～ 1 0 の整数を表し、nは 1 ～ 1 0 0 の整数を表す]

で表されるポリアルキレングリコールを含有する二酸化炭素冷媒用冷凍機油であって、

前記ポリアルキレングリコールの数平均分子量が 5 0 0 以上 5 0 0 0 以下であり、

前記ポリアルキレングリコールが有する前記アルキレン基のうちエチレン基が占める割合が 0 を越え 8 0 モル % 以下であり、且つ

前記ポリアルキレングリコールにおいて末端水酸基と結合するアルキレン基がエチレン基である分子の占める割合が 2 0 モル % 以下であることを特徴とするものであり、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性及び安定性の全てをバランスよく十分に満足することを可能とするものである。

【 0 0 1 4 】

なお、従来より、安定性を損なうことなく潤滑性と冷媒相溶性との双方を十分に高めることは非常に困難であったが、本発明者らは、本発明の冷凍機油におい

て上記の要求性能の全てがバランスよく十分に満たされる理由を以下のように推察する。

【 0 0 1 5 】

冷凍空調機器は、図 1 に示すように冷媒圧縮機 1、ガスクーラー 2、膨張機構 3（キャピラリ、膨張弁など）、蒸発器 4 が流路 5 で順次接続された冷媒循環システムを備えるものが一般的であり、かかる冷媒循環システムにおいては、先ず、冷媒圧縮機 1 から流路 5 内に吐出された高温（通常 $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ）の冷媒が、ガスクーラー 2 にて高密度の流体（超臨界流体等）となる。続いて、冷媒は膨張機構 3 が有する狭い流路を通ることによって液化し、さらに蒸発器 4 にて気化して低温（通常 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ ）となる。

【 0 0 1 6 】

ここで、上記の冷媒循環システムを循環する二酸化炭素冷媒と冷凍機油との混合物（以下、単に「混合物」という）の混合状態を図 2 に基づいて説明する。図 2 は混合物中の冷凍機油の濃度と分離温度との相関の一例を示すグラフである。図 2 中の 2 本の曲線はそれぞれ所定の組成において冷媒と冷凍機油とが相溶性を示す温度の下限値を示すものであり、実線は本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油、破線は従来の二酸化炭素冷媒用冷凍機油についてのものである。そして、当該曲線の上側が相溶領域、下側が非相溶領域である。また、図 2 中の点 a ～ d はそれぞれ図 1 中の流路中の a ～ d における混合物中の冷凍機油の濃度と温度との関係を示すものである。

【 0 0 1 7 】

図 1 中の冷媒圧縮機 1 内においては、高温（通常 $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ）条件下、少量の二酸化炭素冷媒と多量の冷凍機油とが共存する。冷媒圧縮機 1 から流路 5 に吐出される冷媒は気体状であり、少量（通常 $1 \sim 10\%$ ）の冷凍機油をミストとして含んでいるが、このミスト状の冷凍機油中には少量の冷媒が溶解している（図 2 中の点 a）。次に、ガスクーラー 2 内においては、気体状の冷媒が圧縮されて高密度の流体となり、比較的高温（通常 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 前後）条件下で多量の冷媒と少量の冷凍機油とが共存する（図 2 中の点 b）。さらに、多量の冷媒と少量の冷凍機油との混合物は膨張機構 3、蒸発器 4 に順次送られて急激に低温（通常

-40~0℃)となり(図2中の点c、d)、再び冷媒圧縮機1に戻される。

【0018】

このような冷凍サイクルにおいては、系内の全温度範囲(例えば-40~120℃)において多量の冷媒と少量の冷凍機油とが相溶状態にあることが望ましいが、本発明者らの検討によれば、例えば図2中の点a-b間のような高温条件下では、冷媒と冷凍機油とが相溶状態になくとも、冷凍機油の粘性が低下して流動性が向上し、冷媒の流れによって分離した冷凍機油も一緒に流されやすくなるので、従来の二酸化炭素冷媒用冷凍機油であってもその油戻り性が問題とならない場合が多い。しかしながら、図2に示すように、冷媒と冷凍機油との混合物が膨張機構3を経て蒸発器4へ送られるといった低温条件下でのプロセス(図2中の点c-d間)のほとんど若しくは全部が非相溶領域(破線の下側の領域)で行われると、低温条件下で粘度が高くなって冷媒の流れによって流動させることのできない冷凍機油が滞留して、その結果、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器内における熱交換の障害が起こりやすくなる。

【0019】

これに対して、本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油は、低温条件下で二酸化炭素冷媒と混合したときに相溶性を示す組成範囲が十分に広いので、図2中の点c-d間のプロセスのうちの相溶領域(実線の上側の領域)で行われる部分の割合を十分に高めることができる。また、通常、冷媒と冷凍機油とが相分離状態であっても冷凍機油中に所定量の冷媒が溶解して冷凍機油の粘度が低下するが、本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油は低温条件下での二酸化炭素の飽和溶解度が十分に高く、冷媒の溶解により冷凍機油の粘度が十分に低下するので、図2中の点c-d間のプロセスのうちの一部分が非相溶領域で行われる場合であっても、十分に高い油戻り性を得ることが可能となる。したがって、膨張機構や蒸発器における冷凍機油の滞留、並びにその結果生じる冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の障害を十分に防止することが可能となる。

【0020】

なお、特開平10-46169号公報にはポリアルキレングリコールを含有する二酸化炭素冷媒用冷凍機油が開示されており、かかる冷凍機油が所定量の二酸

化炭素冷媒を溶解することが記載されているが、同公報には二酸化炭素冷媒を冷凍機油に溶解する際の温度条件が記載されていない。二酸化炭素冷媒の飽和蒸気圧と溶解量との相関に基づく本発明者らの検討によれば、同公報に記載された二酸化炭素冷媒の溶解量の測定結果は 15℃以上の温度条件下でのものである。そして、後述するように、上記従来の冷凍機油は低温条件下で相溶性を示す組成範囲が狭く、また、非相溶領域での冷媒の溶解による粘度低下効果も小さいので、このような冷凍機油を用いて冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害を防止することは非常に困難である。

【 0 0 2 1 】

本発明において用いられるポリアルキレングリコールは上記一般式（１）で表されるものであり、式（１）中、 R^1 は 1～10 個の水酸基を有する有機化合物から水酸基を除いた残基を表す。なお、本発明でいう 1～10 個の水酸基を有する有機化合物とは、1 価アルコール、1 価フェノールなどのモノオールと、2～10 個の水酸基を有する多価アルコール、多価フェノール、糖類などのポリオールと、を包含するものである。

【 0 0 2 2 】

ここで、本発明にかかるモノオールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソペンチルアルコール、2-メチル-4-ペンタノール、ヘキサノール、2 級ヘキサノール、イソヘキサノール、ヘプタノール、2 級ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2 級オクタノール、イソオクタノール、ノナノール、2 級ノナノール、1-デカノール、イソデシルアルコール、2 級デカノール、ウンデカノール、2 級ウンデカノール、2-メチルデカノール、ラウリルアルコール、2 級ドデカノール、1-トリデカノール、イソトリデシルアルコール、2 級トリデカノール、ミリスチルアルコール、2 級テトラデカノール、ペンタデカノール、2 級ペンタデカノール、セチルアルコール、パルミチルアルコール、2 級ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、2 級ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、2 級オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルア

ルコール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ミリシルアルコール、ラッセロール、テトラトリアコンタノール、アリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-ブチルオクタノール、2-ブチルデカノール、2-ヘキシルオクタノール、2-ヘキシルデカノール、2-ヘキシルドデカノール、2-オクチルデカノール、2-オクチルドデカノール、2-オクチルテトラデカノール、2-デシルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-デシルヘキサデカノール、2-ドデシルテトラデカノール、2-ドデシルヘキサデカノール、2-ドデシルオクタデカノール、2-テトラデシルオクタデカノール、2-テトラデシルイコサノール、2-ヘキサデシルオクタデカノール、2-ヘキサデシルイコサノールなどのアルコール；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ターシャルブチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール、ウンデシルフェノール、ドデシルフェノール、トリデシルフェノール、テトラデシルフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、スチレン化フェノール、p-クミルフェノールなどの1価フェノールなどが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

また、本発明にかかるポリオールとしては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-オクタジオール、1, 8-オクタジオール、イソプレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ソルバイト、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ダイマージオールなどの2価アルコール；グリセリン、2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-

ペンタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトール、エリスリトール、1, 2, 3, 4-ペンタンテトロール、2, 3, 4, 5-ヘキサンテトロール、1, 2, 4, 5-ペンタンテトロール、1, 3, 4, 5-ヘキサンテトロール、ジグリセリン、ソルビタンなどの4価アルコール；アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリンなどの5価アルコール；ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール；ショ糖などの8価アルコール、ポリグリセリン又はこれらの脱水縮合物等が挙げられる。

【0024】

上記一般式(1)中、 m は R^1 の価数(上記の有機化合物が有する水酸基の個数)であり、1~10の整数(好ましくは1~8の整数、より好ましくは1~3の整数、さらに好ましくは1)を表す。 m が10を超えると、得られるポリアルキレングリコールの分子量が過剰に大きくなり、その結果、粘度が過剰に高くなったり二酸化炭素冷媒との相溶性が不十分となる。また、 m が1、すなわち R^1 がモノオールの残基である場合、相溶性及び低温流動性の観点から、 R^1 の炭素数は好ましくは1~10であり、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは1(すなわち R^1 がメチル基)であり；潤滑性の観点から、 R^1 は好ましくは炭素数6~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、より好ましくは炭素数8~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基である。 R^1 がアルキル基である場合、その炭素数が10を超えると相溶性や低温流動性が不十分となる傾向にある。

【0025】

また、上記一般式(1)中、 R^2 は炭素数2~4のアルキレン基を表す。このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基($-CH_2CH_2-$)、プロピレン基($-CH(CH_3)CH_2-$)、トリメチレン基($-CH_2CH_2CH_2-$)、ブチレン基($-CH(CH_2CH_3)CH_2-$)、テトラメチレン基($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)などが挙げられる。これらのアルキレン基の中でも、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、テトラメチレン基が好ましい。

【0026】

さらに、上記一般式(1)において、 n は OR^2 で表されるアルキレン基の繰り返し数(重合度)であり、1~100の整数を表す。なお、本発明にかかるポリアルキレングリコールは、通常、繰り返し数 n の異なる分子の混合物として得られるものであるが、その数平均分子量は500以上5000以下であることが必要である。数平均分子量が前記下限値未満であると圧縮機の密閉性が不十分となり、他方、前記上限値を越えると冷凍機油の相溶性が不十分となる。そして、同様の理由により、本発明にかかるポリアルキレングリコールの数平均分子量は600以上4000以下であることが好ましく、600以上3000以下であることがより好ましい。また、本発明にかかるポリアルキレングリコールにおいては、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.00以上1.20以下であることが好ましい。 M_w/M_n が1.20を越えると、二酸化炭素と冷凍機油との相溶性が不十分となる傾向にある。

【0027】

さらにまた、本発明にかかるポリアルキレングリコールにおいては、上記一般式(1)中の R^2 で表されるアルキレン基のうちエチレン基の占める割合(以下、 α という)が0を越え80モル%以下であることが必要である。 α の値が0であると、粘度指数が低下し、高温でのシール性や潤滑性が不十分となる。他方、 α の値が80モル%を越える場合には冷凍機油が常温で固体となるか、またはその流動点が高くなり、低温流動性が不十分となる。そして、同様の理由により、 α は5モル%以上60モル%以下であることが好ましく、5モル%以上50モル%以下であることがより好ましく、5モル%以上40モル%以下であることがさらに好ましい。

【0028】

上述のように、本発明にかかるポリアルキレングリコールは上記一般式(1)中の R^2 で表されるアルキレン基としてエチレン基を有するものであるが、かかるポリアルキレングリコールにおいては、末端水酸基と結合する R^2 がエチレン基である分子の割合(以下、 β [モル%]という)が20モル%以下であることが必要である。 β が20モル%を越えると、ポリアルキレングリコールが酸化を

受けやすくなり、その結果、冷凍機油において十分な酸化安定性が得られない。そして、同様の理由により、 β は 10 モル% 以下であることが好ましく、5 モル% 以下であることがより好ましい。

【0029】

また、上述のように、本発明にかかるポリアルキレングリコールの分子中のポリオキシアルキレン鎖 $[-(OR^2)_n-]$ は、オキシエチレン基 (R^2 がエチレン基である $-OR^2-$ 基) と、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基と、から構成されるが、当該ポリオキシアルキレン鎖はオキシエチレン基とオキシプロピレン基とで構成されることが好ましい。このようなポリポリオキシアルキレン鎖を有するポリオキシアルキレングリコールは、二酸化炭素との相溶性に優れる傾向にある。さらにこの場合、ポリオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン基の比率、すなわち、下記式：

$$\gamma [\text{モル}\%] = (\text{オキシエチレン基の数} / \text{オキシエチレン基の数とオキシプロピレン基の数の和}) \times 100$$

で表される γ が 0 を超え 80 モル% 以下であることが好ましく、5 モル% 以上 60 モル% 以下であることがより好ましく、5 モル% 以上 50 モル% 以下であることがさらに好ましく、5 モル% 以上 40 モル% 以下であることがさらに好ましい。 γ が 0 であると粘度指数が低下し、高温でのシール性や潤滑性が不十分となる傾向にある。また、 γ が 80 モル% を越える場合にはこれを用いた冷凍機油が常温で固体となるか、またはその流動点が高くなり、低温流動性が不十分となる傾向にある。

【0030】

本発明にかかるポリアルキレングリコールは、従来より公知の方法を用いて合成することができる（「アルキレンオキシド重合体」（柴田満太他、海文堂、平成 2 年 11 月 20 日発行）。例えば、1～10 個の水酸基を有する有機化合物としての 1 価アルコール (R^1OH) に、エチレンオキシドと、エチレンオキシド以外のアルキレンオキシド 1 種以上と、を付加重合させることによって、上記一般式 (1) で表されるポリアルキレングリコールが得られる。ここで、本発明にかかるポリアルキレングリコールはランダム共重合体、ブロック共重合体

のいずれであってもよいが、ブロック共重合体であると酸化安定性がより向上する傾向にあるので好ましい。さらに、本発明にかかるポリアルキレングリコールがブロック共重合体である場合には、 R^1 に隣接してエチレンオキサイドが重合し、続いてエチレンオキサイド以外のアルキレンオキサイド1種以上が重合したブロック共重合体であることがより好ましく、中でも、 R^1 に隣接してエチレンオキサイドが重合し、続いてプロピレンオキサイドが重合したブロック共重合体が特に好ましい。

【 0 0 3 1 】

上記の構成を有するポリアルキレングリコールの流動点は -10°C 以下であることが好ましく、 $-20\sim-50^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。流動点が -10°C を超えるポリアルキレングリコールを用いると、低温時に冷凍サイクル内で冷凍機油が固化しやすくなる傾向にある。

【 0 0 3 2 】

また、本発明にかかるポリアルキレングリコールの動粘度は、 40°C における動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $600\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。 40°C における動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が不十分となる傾向にあり、また、 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると低温流動性が不十分となる傾向にある。また、前記ポリアルキレングリコールの 100°C における動粘度は $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $180\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $120\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $70\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。 100°C における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が不十分となる傾向にあり、また、 $180\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると低温流動性が不十分となる傾向にある。

【 0 0 3 3 】

さらに、冷媒循環システム内での冷凍機油の油戻り性の観点から、上記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールの 100°C における動粘度は、好ましくは $5\sim20\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $6\sim18\text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましく

は $7 \sim 16 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらにより好ましくは $8 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $10 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。 100°C における動粘度が $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると二酸化炭素共存下での潤滑性が低下する傾向にあり、他方、 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると、低温条件下で二酸化炭素冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の障害が起こりやすくなる傾向にある。また、当該ポリアルキレングリコールの 40°C における動粘度は、好ましくは $10 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $20 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。 40°C における動粘度が $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が低下するという傾向にあり、また、 $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると、低温条件下で二酸化炭素冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の障害が起こりやすくなる傾向にある。

【0034】

冷凍システム内においては、通常、系内に混入する水分量を極力少なくする必要があるが、本発明の冷凍機油の含有水分量は 500 ppm 以下であることが好ましく、 200 ppm 以下であることがより好ましく、 100 ppm 以下であることがさらに好ましい。一般に、ポリグリコール系油は高い吸湿性を有するが、本発明にかかるポリオキシアルキレングリコールのように、末端の一方がエーテル基であり他方が水酸基である方が両末端ともエーテル基であるものに比べ吸湿性が高い。このため、系内に冷凍機油を導入する際にはその含有水分量に細心の注意を払うことが好ましい。しかしその一方で、より吸湿性の高いポリアルキレングリコールが共存すると、混入した水分はポリアルキレングリコールの分子内に捕捉されて遊離しないので、冷媒や配管の劣化および氷結などの弊害を防止する効果が得られる。

【0035】

また、本発明にかかるポリアルキレングリコールがオキシプロピレン基を含有する場合、その製造工程においてプロピレンオキサイドが副反応を起こして分子中にアリル基が形成される場合がある。ポリアルキレングリコール分子中にアリル基が形成されると、ポリアルキレングリコール自体の熱安定性が低下する、重合物を生成してスラッジを生成する、あるいは抗酸化性（酸化防止性）が低下し

て過酸化物を生成するといった現象が起こりやすくなる。特に、過酸化物が生成すると、分解してカルボニル基を有する化合物を生成し、さらにカルボニル基を有する化合物が二酸化炭素冷媒と反応して酸アミドを生成してキャピラリー詰まりが起こりやすくなる。

【 0 0 3 6 】

したがって、本発明にかかるポリアルキレングリコールにおいては、アシル基などに由来する不飽和度が少ないほど好ましく、具体的には 0.04 meq/g 以下であることが好ましく、 0.03 meq/g 以下であることがより好ましく、 0.02 meq/g 以下であることが最も好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明にかかるポリアルキレングリコールの過酸化物価は 10.0 meq/kg 以下であることが好ましく、 5.0 meq/kg 以下であることがより好ましく、 1.0 meq/kg であることが最も好ましい。

【 0 0 3 8 】

さらに、本発明にかかるポリアルキレングリコールのカルボニル価は、 100 重量 ppm 以下であることが好ましく、 50 重量 ppm 以下であることがより好ましく、 20 重量 ppm 以下であることが最も好ましい。

【 0 0 3 9 】

なお、本発明にかかる不飽和度、過酸化物価及びカルボニル価とは、それぞれ日本油化学会制定の基準油脂分析試験法により測定した値をいう。すなわち、本発明にかかる不飽和度とは、試料にウィス液（ ICl －酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰の ICl をヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出し、このヨウ素価をビニル当量に換算した値（ meq/g ）をいい；

本発明にかかる過酸化物価とは、試料にヨウ化カリウムを加え、生じた遊離のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、この遊離のヨウ素を試料 1 kg に対するミリ当量数に換算した値（ meq/kg ）をいい；

本発明にかかるカルボニル価とは、試料に $2, 4$ －ジニトロフェニルヒドラジンを作用させ、発色性あるキノイドイオンを生ぜしめ、この試料の 480 nm に

おける吸光度を測定し、予めシナムアルデヒドを標準物質として求めた検量線を基に、カルボニル量に換算した値（重量 p p m）をいう。

【 0 0 4 0 】

本発明において、不飽和度、過酸化物価及びカルボニル価の低いポリアルキレングリコールを得るためには、プロピレンオキサイドを反応させる際の反応温度を 1 2 0 ° C 以下（より好ましくは 1 1 0 ° C 以下）とすることが好ましい。また、製造に際してアルカリ触媒を使用することがあれば、これを除去するために無機系の吸着剤、例えば、活性炭、活性白土、ベントナイト、ドロマイト、アルミノシリケート等を使用すると、不飽和度を減ずることができる。また、本発明の潤滑剤を製造する際に、又は使用する際に酸素との接触を極力避けたり、酸化防止剤を併用することによっても過酸化物価又はカルボニル価の上昇を防ぐことができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の冷凍機油において、上記一般式（1）で表されるポリアルキレングリコールの含有量に特に制限はないが、当該ポリアルキレングリコールを冷凍機油全量基準で 5 0 質量%以上含有することが好ましく、7 0 質量%以上含有することがより好ましく、8 0 質量%以上含有することがさらに好ましく、9 0 質量%以上含有することが最も好ましい。本発明にかかるポリアルキレングリコールの含有量が 5 0 質量%以上であると、冷凍機油の潤滑性、冷媒相溶性、熱・化学安定性、電気絶縁性などの各種性能がより向上する傾向にある。

【 0 0 4 2 】

また、本発明の冷凍機油においては、上記一般式（1）で表されるポリアルキレングリコールに加えて、鉱油、オレフィン重合体、ナフタレン化合物、アルキルベンゼンなどの炭化水素系基油；エステル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル、ポリビニルエーテル、本発明にかかるポリアルキレングリコール以外のポリグリコール、などの酸素を含有する合成油、などを併用してもよい。酸素を含有する合成油としては、上記の中でもポリビニルエーテル、本発明にかかるポリアルキレングリコール以外のポリグリコールが好ましく用いられる。

【 0 0 4 3 】

本発明の冷凍機油において、上記一般式（１）で表されるポリアルキレングリコール、並びに必要なに応じて併用される炭化水素系油および／または酸素を含有する合成油は、主に基油として用いられる。なお、本発明の冷凍機油は、添加剤が未添加であっても好適に使用することができるが、必要なに応じて後述する各種添加剤を配合して使用することもできる。

【 0 0 4 4 】

本発明の冷凍機油組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。具体的には、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなど；

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッ

ドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェートなど；

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、上記の酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミンなどのアミンとの塩など；塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどが挙げられる。これらリン化合物は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0045】

上記のリン化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が 0.01～5.0 質量%、より好ましくは 0.02～3.0 質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0046】

また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、下記 (i) ～ (viii)：

- (i) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (ii) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (iii) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (iv) アリルオキシラン化合物
- (v) アルキルオキシラン化合物
- (vi) 脂環式エポキシ化合物
- (vii) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (viii) エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ化合物を配合することができる。

【0047】

(i) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数 1～13 のアルキル基を 1～3 個有するものが挙げられ、中でも炭素数 4～10 のアルキル基を 1 個有するもの、例えば *n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

【0048】

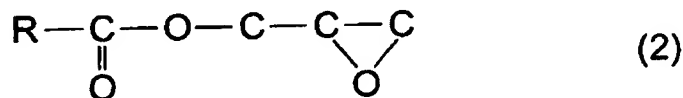
(ii) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0049】

(iii) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(2)：

【0050】

【化1】



[式(2)中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表す]
で表される化合物が挙げられる。

【0051】

上記一般式(2)において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基などが挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0052】

このようなグリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルのメタクリレートなどが例示できる。

【0053】

(iv) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレンなどが例示できる。

【0054】

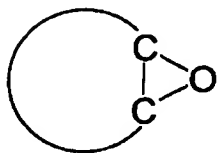
(v) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンなどが例示できる。

【0055】

(vi) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(3)：

【0056】

【化2】



(3)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0057】

このような脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)-スπιロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

【0058】

(vii) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0059】

(viii) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油などの植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

【0060】

上記のエポキシ化合物の中でも、熱・加水分解安定性をより向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0061】

これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~

2. 0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0062】

また、上記リン化合物及びエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0063】

さらに本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールAなどのフェノール系の酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミンなどのアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物などの極圧剤、脂肪酸などの油性剤、シリコン系などの消泡剤、ベンゾトリアゾールなどの金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤などの添加剤を単独で、又は数種類組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0064】

本発明の冷凍機油の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $150\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましい。40℃における動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が不十分となる傾向にあり、また、 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると二酸化炭素との相溶性が不十分となる傾向にある。また、前記冷凍機油の100℃における動粘度は $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $25\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましい。100℃における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が不十分となる傾向にあり、また、 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると二酸化炭素との相溶性が不十分となる傾向にある。

【0065】

さらに、冷媒循環システム内での冷凍機油の油戻り性の観点から、本発明の二

酸化炭素冷媒用冷凍機油の 100°C における動粘度は、好ましくは $5 \sim 20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $6 \sim 18 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましくは $7 \sim 16 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらにより好ましくは $8 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $10 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。 100°C における動粘度が $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると二酸化炭素共存下での潤滑性が低下する傾向にあり、他方、 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると、低温条件下で二酸化炭素冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の障害が起こりやすくなる傾向にある。また、当該冷凍機油の 40°C における動粘度は、好ましくは $10 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $20 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。 40°C における動粘度が $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が低下するという傾向にあり、また、 $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると、低温条件下で二酸化炭素冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の障害が起こりやすくなる傾向にある。

【 0 0 6 6 】

上記の構成を有する本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油は、二酸化炭素冷媒用冷凍機において、二酸化炭素冷媒と混合された流体組成物として使用される。すなわち、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油と二酸化炭素冷媒とを含有するものである。ここで、本発明の冷凍機用流体組成物における冷凍機油と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒 100 重量部に対して冷凍機油が好ましくは $1 \sim 500$ 重量部、より好ましくは $2 \sim 400$ 重量部である。

【 0 0 6 7 】

なお、本発明の冷凍機用流体組成物は、前述の通り二酸化炭素冷媒を含有するものであるが、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、炭化水素、アンモニアなどの他の冷媒をさらに含有していてもよい。

【 0 0 6 8 】

ここで、本発明にかかるハイドロフルオロカーボン冷媒としては、炭素数 $1 \sim 3$ 、好ましくは炭素数 $1 \sim 2$ のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン（HFC-32）、トリフルオロメタン（HFC

-23)、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、またはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60~80質量%/40~20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40~70質量%/60~30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40~60質量%/60~40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物 (R410A)；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物 (R410B)；HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物 (R507C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物 (R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物 (R407E)；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物 (R404A)などが挙げられる。

【0069】

また、本発明にかかる炭化水素冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には、炭素数1~5、好ましくは炭素数1~4、のアルカン、シクロアルカン、アルケンまたはこれらの混合物である。具体的には

例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパンまたはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタンまたはこれらのうちの2種以上の混合物が好ましい。

【0070】

なお、二酸化炭素とハイドロフルオロカーボンおよび／または炭化水素との混合比については特に制限はないが、二酸化炭素100重量部に対してハイドロフルオロカーボンと炭化水素の合計量として好ましくは1～200重量部、より好ましくは10～100重量部である。

【0071】

本発明の冷凍機油は、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性、安定性などの要求性能全てをバランスよく十分に満足させるものであり、往復動式あるいは回転式の開放型または密閉型圧縮機を有する冷凍機器あるいはヒートポンプなどに好適に使用することができる。前記冷凍機器として、より具体的には、自動車用エアコン、除湿器、冷蔵庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラントなどの冷却装置、住宅用エアコン、給湯用ヒートポンプなどが挙げられる。

【0072】

【実施例】

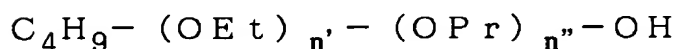
以下、実施例および比較例により、本発明の内容をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0073】

実施例1～8、比較例1～4

実施例1～8及び比較例1～4においては、それぞれ以下に示す基油1～12を試料油とした。なお、基油1～10の構造式中、Etはエチレン基を表し、Prはプロピレン基を表す。

【0074】

基油1：

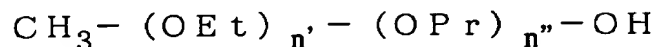
〔一端がブチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサ

イドブロック共重合体、

数平均分子量：600、 M_w/M_n ：1.1、

$\alpha = 50$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 50$ [モル%]

基油 2：

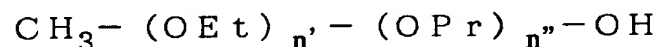


[一端がメチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、

数平均分子量：600、 M_w/M_n ：1.1、

$\alpha = 10$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 10$ [モル%]

基油 3：

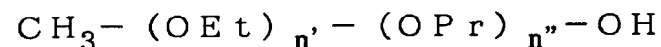


[一端がメチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、

数平均分子量：1200、 M_w/M_n ：1.1、

$\alpha = 10$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 10$ [モル%]

基油 4：

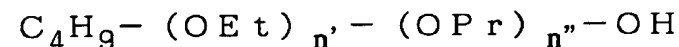


[一端がメチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、

数平均分子量：1200、 M_w/M_n ：1.1、

$\alpha = 20$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 20$ [モル%]

基油 5：

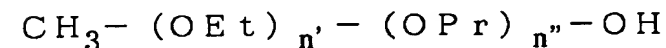


[一端がブチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、

数平均分子量：1200、 M_w/M_n ：1.1、

$\alpha = 50$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 50$ [モル%]

基油 6：

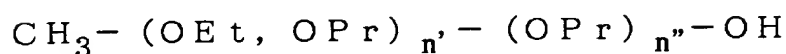


[一端がメチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、

数平均分子量：1 8 0 0、 M_w/M_n ：1. 1、

$\alpha = 40$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 40$ [モル%]

基油 7：



[一端がメチル基、他端が水酸基であり、メチル基の側から順に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム共重合鎖と、プロピレンオキサイド単独重合鎖と、が結合した重合体、

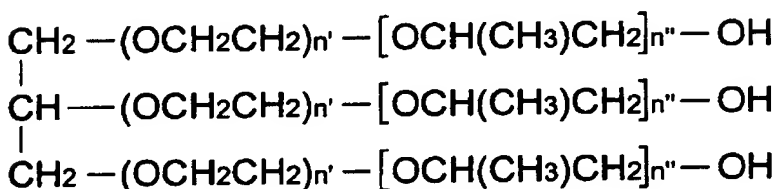
数平均分子量：1 2 0 0、 M_w/M_n ：1. 1、

$\alpha = 10$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 10$ [モル%]

基油 8：

【0 0 7 5】

【化 3】

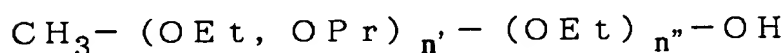


[グリセリンの3個の水酸基にエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合鎖が結合した重合体、

数平均分子量：1 2 0 0、 M_w/M_n ：1. 1、

$\alpha = 10$ [モル%]、 $\beta < 5$ [モル%]、 $\gamma = 10$ [モル%]

基油 9：

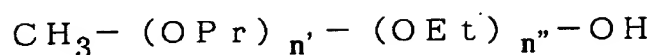


[一端がメチル基、他端が水酸基であり、メチル基の側から順に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム共重合鎖と、エチレンオキサイド単独重合鎖と、が結合した共重合体、

数平均分子量：1 2 0 0、 M_w/M_n ：1. 1、

$\alpha = 10$ [モル%]、 $\beta > 95$ [モル%]、 $\gamma = 10$ [モル%]

基油 10 :



[一端がメチル基、他端が水酸基であるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、

数平均分子量 : 1200、 M_w/M_n : 1.1、

$\alpha = 10$ [モル%]、 $\beta > 95$ [モル%]、 $\gamma = 10$ [モル%]

基油 11 : ナフテン系鉱油

基油 12 : ポリ α オレフィン。

【0076】

上記の基油 1～12 の 40℃ 及び 100℃ における動粘度及び全酸価を表 1 に示す。

【0077】

次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

【0078】

(冷媒との相溶性試験 1)

JIS-K-2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、二酸化炭素冷媒 2 g に対して各試料油を 3 g 配合し、冷媒と試料油が相互に溶解する温度範囲を測定した。得られた結果を表 1 に示す。なお、本試験における測定温度の下限値は -55℃ であり、表 1 中、「< -55 ~ +30」は試料油と二酸化炭素冷媒とが測定温度の下限値から 30℃ までの温度範囲で相溶性を示したことを意味する。

【0079】

(冷媒との相溶性試験 2)

内容積 10 ml の耐圧ガラス製容器に二酸化炭素冷媒と試料油とを合計量が 5 g となるように封入し、-30℃ に冷却したときの混合物の状態（相溶又は分離）を目視により観察した。この試験を冷凍機油濃度 1 重量%（二酸化炭素冷媒 : 4.95 g、試料油 0.05 g）から開始し、二酸化炭素冷媒と試料油との合計量は一定（5.00 g）のまま試料油の割合を徐々に増加させて、または冷凍機

油濃度 9 0 質量%（二酸化炭素冷媒：0. 5 0 g、試料油 4. 5 0 g）から開始し、二酸化炭素冷媒と試料油との合計量は一定（5. 0 0 g）のまま二酸化炭素冷媒の割合を徐々に増加させて行い、二酸化炭素冷媒と試料油との混合物が分離状態となる組成範囲を求めた。得られた結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、「相溶」とは、二酸化炭素冷媒と試料油との混合割合を変えても混合物が分離しなかったことを表し、組成範囲の下限値のうち「< 1」とは試料油濃度 1 重量%で既に分離していたことを表す。

【 0 0 8 0 】

（冷媒との相溶性試験 3）

図 3 に示す冷媒溶解度測定装置を用いて、二酸化炭素冷媒と試料油との混合物が分離する条件下での試料油中への二酸化炭素冷媒の溶解度を測定した。

【 0 0 8 1 】

図 3 に示す装置は、粘度計 3 0 1、圧力計 3 0 2、熱電対 3 0 3 及び攪拌子 3 0 4 を備える圧力容器 3 0 5（ステンレス製、内容積：2 0 0 m l）と、圧力容器 3 0 5 内の温度を制御するための恒温槽 3 0 6 と、バルブを備えており流路 3 0 7 を介して圧力容器 3 0 5 と接続されたサンプリングポンプ 3 0 8 とを備えている。なお、サンプリングポンプ 3 0 8 と流路 3 0 7 とは脱着可能であり、サンプリングポンプ 3 0 8 は、測定に際し、真空脱気した後、あるいは二酸化炭素冷媒と試料油との混合物を秤取した後でその重量を測定することが可能となっている。また、熱電対 3 0 3 及び恒温槽 3 0 6 はそれぞれ温度制御手段（図示せず）と電氣的に接続されており、熱電対 3 0 3 から温度制御手段に試料油（又は二酸化炭素冷媒と試料油との混合物）の温度に関するデータ信号が送られるとともに、温度制御手段から恒温槽 3 0 6 に制御信号が送られて、試料油又は混合物の温度を制御することが可能となっている。さらに、粘度計 3 0 1 は情報処理装置（図示せず）と電氣的に接続されており、圧力容器 3 0 5 内の液体の粘度に関する測定データが粘度計 3 0 1 から情報処理装置に送られて、所定の条件下での粘度を測定することが可能となっている。

【 0 0 8 2 】

本試験においては、まず、圧力容器 3 0 5 内に試料油 3 0 g を入れて容器内を

真空脱気した後、二酸化炭素冷媒 7 0 g を導入し、二酸化炭素冷媒と試料油との混合物を攪拌子 3 0 4 で攪拌しながら - 3 0 ℃ で 2 時間保持した。その後、攪拌を止めて二酸化炭素冷媒と試料油とが 2 層に分離するまで静置した。次に、サンプリングボンベ 3 0 8 内を真空脱気してその質量 W_1 を測定した後、流路 3 0 7 に接続し、圧力容器 3 0 5 とサンプリングボンベ 3 0 8 との内部の圧力差を利用して試料油層をサンプリングボンベ 3 0 8 に採取した。

【 0 0 8 3 】

上記のサンプリングを行った後のサンプリングボンベ 3 0 8 について、その質量 W_2 (冷媒が溶解した試料油とサンプリングボンベ 3 0 8 との質量の和) を測定し、さらに、バルブを開けて真空脱気しながら加熱することによって試料油中に溶解した二酸化炭素冷媒を除去した後でその重量 W_3 (試料油とサンプリングボンベ 3 0 8 との質量の和) を測定した。

【 0 0 8 4 】

このようにして得られた測定値を用い、下記式：

$$(\text{二酸化炭素冷媒の溶解度 [質量\%]}) = [(W_2 - W_3) / (W_3 - W_1)] \times 100$$

に基づいて各試料油に対する二酸化炭素冷媒の溶解度を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

(冷媒雰囲気下での安定性試験)

オートクレーブ中に、各試料油 5 0 g、二酸化炭素 1 0 g、空気 1 0 0 m l (大気圧換算) および触媒 (1. 6 m m ϕ \times 5 0 m m の鉄線、アルミニウム線、銅線各 3 本) を封入した後、1 7 5 ℃ に加熱して 2 週間保持した。その後、試料油から二酸化炭素を除去し、試料油の外観および触媒の外観を観察すると共に、試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

(酸化安定性試験)

5 0 m l ビーカー (底面の半径：2 c m) の中に各試料油 3 0 g を入れて 7 0 ℃ で 1 0 日間放置した後、試料油の全酸価を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0087】

【表1】

	試料油	動粘度		全酸価 [mgKOH/g]	流動点 [°C]	相溶性試験1 (相溶温度範囲) [°C]	相溶性試験2 (分離する組成範囲) [質量%]	相溶性試験3 (溶解度) [質量%]	冷媒雰囲気下の安定性試験		酸化安定性試験	
		@100°C	@40°C						油外観	触媒外観	全酸価 [mgKOH/g]	全酸価 [mgKOH/g]
実施例1	基油1	5	19	0.01	<-45	<-55~+30	相溶	相溶	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例2	基油2	5	21	0.01	<-45	<-55~+30	相溶	相溶	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例3	基油3	10	52	0.01	<-45	<-55~+30	11~63	170	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例4	基油4	10	51	0.01	<-45	<-55~+30	10~62	163	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例5	基油5	10	49	0.01	<-45	<-55~+30	5~53	113	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例6	基油6	20	104	0.01	<-45	<-55~+30	2~45	82	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例7	基油7	10	52	0.01	<-45	<-55~+30	11~63	170	変化なし	変化なし	0.01	0.05
実施例8	基油8	13	100	0.01	<-45	<-55~+30	相溶	相溶	変化なし	変化なし	0.01	0.05
比較例1	基油9	10	52	0.01	<-45	<-55~+30	11~62	163	変化なし	Fe:一部変色	0.13	0.18
比較例2	基油10	10	52	0.01	<-45	<-55~+30	11~61	158	変化なし	Fe:一部変色	0.11	0.15
比較例3	基油11	4	22	0.01	-35	不溶	0~15	18	変化なし	Fe:一部変色	0.02	0.03
比較例4	基油12	10	65	0.01	<-45	不溶	0~13	15	変化なし	Fe:一部変色	0.02	0.03

【 0 0 8 8 】

表 1 に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油である実施例 1 ～ 8 の試料油は、二酸化炭素冷媒に対する比率が高い場合又は低い場合のいずれであっても十分に高い相溶性を示し、また、二酸化炭素冷媒と試料油とが 2 層に分離した場合であっても、試料油中に十分な量の二酸化炭素冷媒が溶解していることが確認された。さらに、実施例 1 ～ 8 の試料油は、潤滑性、低温流動性、安定性の全ての性能が十分にバランスよく優れていた。

【 0 0 8 9 】

これに対して、本発明にかかるポリアルキレングリコール以外のポリアルキレングリコール化合物を使用した比較例 1 および 2 の試料油のいずれも、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、冷媒相溶性、冷媒雰囲気下での安定性、酸化安定性のうちのいずれかが劣るものであった。

【 0 0 9 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の冷凍機油においては、特定のポリアルキレングリコールを含有することにより、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性及び安定性の全てを十分にバランスよく達成することが可能となる。従って、二酸化炭素の幅広い冷凍機用冷媒としての適用に際し、その機能が十分発揮される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

冷媒循環システムの一例を示す概略構成図である。

【図 2】

冷媒／冷凍機油混合物中における冷凍機油濃度と混合物の相分離温度との相関を示すグラフである。

【図 3】

実施例において使用した冷媒溶解度測定装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

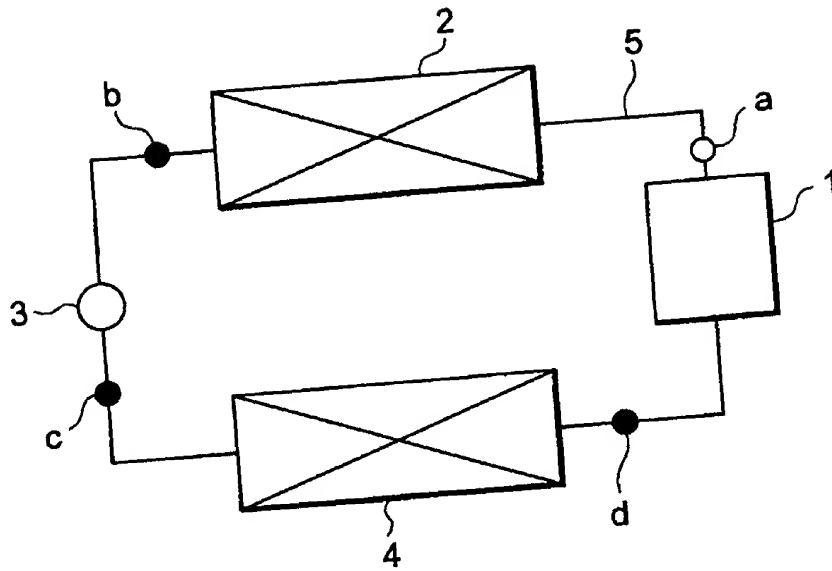
1 … 冷媒圧縮機、 2 … ガスクーラー、 3 … 膨張機構、 4 … 蒸発器、 5 … 流路、
3 0 1 … 粘度計、 3 0 2 … 圧力計、 3 0 3 … 熱電対、 3 0 4 … 攪拌子、 3 0 5 …

圧力容器、3 0 6 …恒温槽、3 0 7 …流路、3 0 8 …サンプリングポンペ。

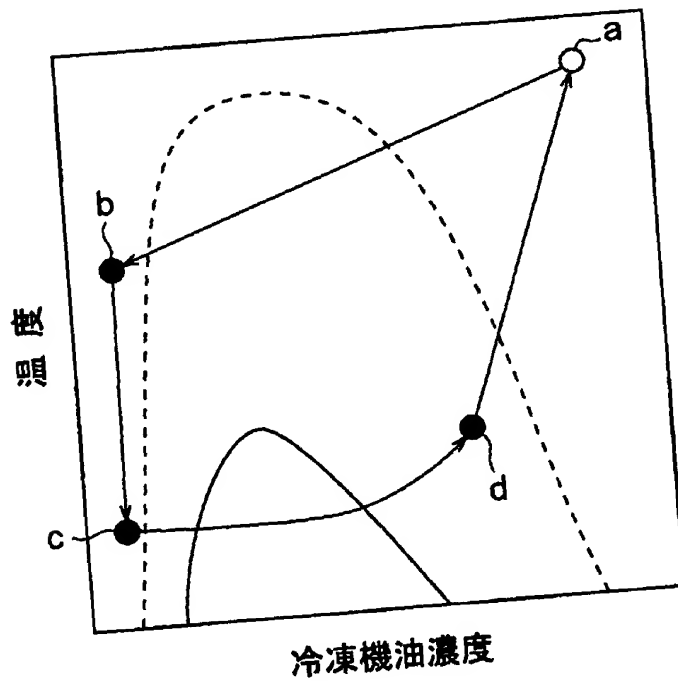
【書類名】

図面

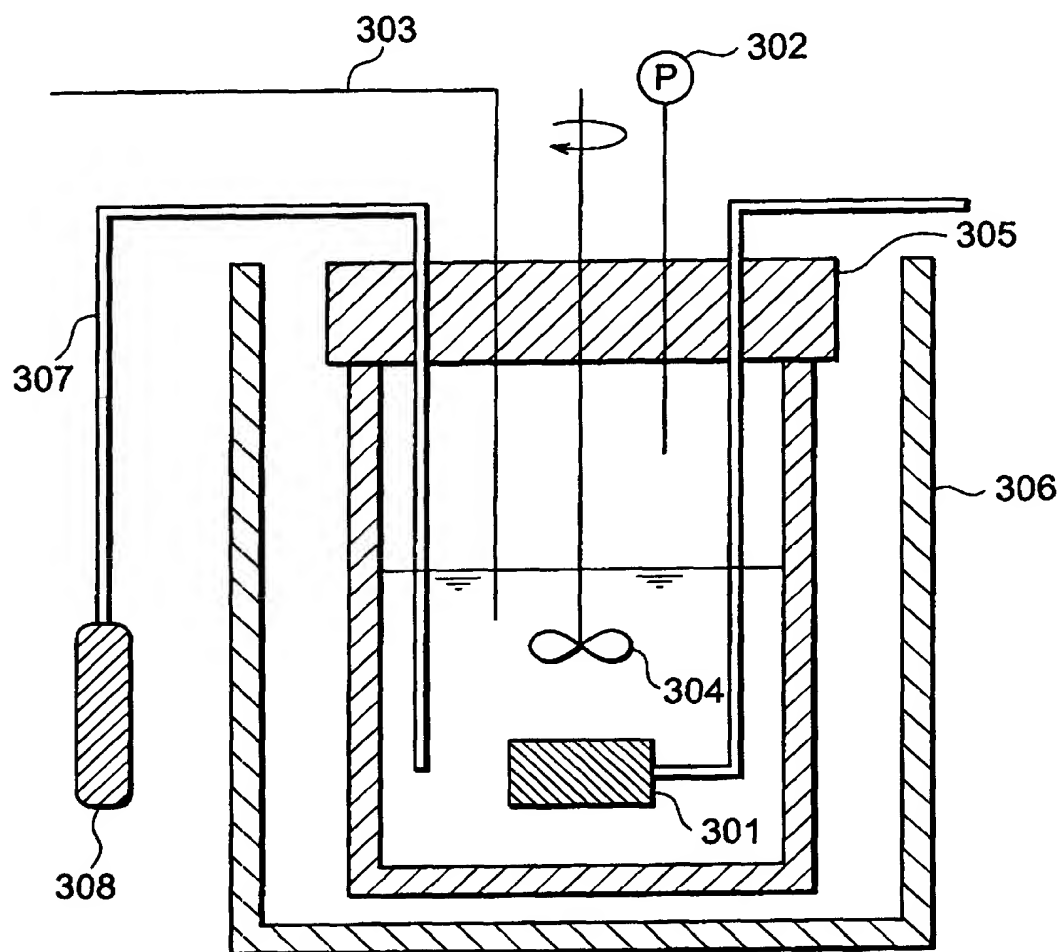
【図 1】



【図 2】



【図 3】

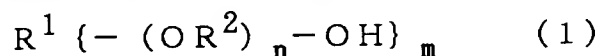


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性及び安定性の全てをバランスよく十分に満足することが可能な冷凍機油を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（１）：



【式（１）中、 R^1 は水酸基を有する有機化合物から水酸基を除いた残基を表し、 R^2 はアルキレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ整数を表す】

で表されるポリアルキレングリコールを含有する二酸化炭素冷媒用冷凍機油であって、ポリアルキレングリコールの数平均分子量が５００以上５０００以下であり、ポリアルキレングリコールが有するアルキレン基のうちエチレン基が占める割合が０を越え８０モル％以下であり、且つポリアルキレングリコールにおいて末端水酸基と結合するアルキレン基がエチレン基である分子の占める割合が２０モル％以下であることを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004444]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号

氏 名 日石三菱株式会社